

Magyar Kémikusok Egyesülete Csongrád Megyei
Csoportja és a Magyar Kémikusok Egyesülete
rendezvénye

XXXIV. KÉMIAI ELŐADÓI NAPOK

Program és előadás-összefoglalók



Szegedi Akadémiai Bizottság Székháza
Szeged, 2011. november 2-4.

Szerkesztették

Laufer Noémi

SZTE TTIK Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Endrődi Balázs

SZTE TTIK Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

ISBN 978 963 315 062 7

KÉNTARTALMÚ FAHÉJSAV-ANALÓGOK ÖNSZERVEZŐDÉSE ARANY- ÉS EZÜSTFELÜLETEKEN

**Csankó Krisztián¹, Kozma Gábor², Kukovecz Ákos², Kónya Zoltán²,
Sipos Pál³, Pálinkó István¹**

*Szegedi Tudományegyetem, ¹Szerves Kémiai Tanszék, ²Alkalmazott és Környezeti Kémiai
Tanszék, ³Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Szeged*

Kéntartalmú fahéjsav-analógok polikristályos arany- és ezüstfelületeken olyan önszerveződő rétegeket alakítanak ki, amelyekben a horizontális szerveződést O–H...O erős, és C–H...S gyengébb (de 2D rétegek összetartásában meghatározó szerepet játszó) hidrogénkötések tartanak össze, míg a vertikális szerveződést Ag(Au)–S kovalens kötések biztosítják. Atomerő és infravörös mikroszkópiás mérések tanúbizonysága szerint a molekuladimerek a fémfelületekre közel merőlegesen helyezkednek el, és a monomolekulás illetve néhány molekuladimerből álló rétegekből különféle felületi alakzatok nőnek ki, főlegesen a polikristályos fémfelületek egyenetlenségei által vezérelten.

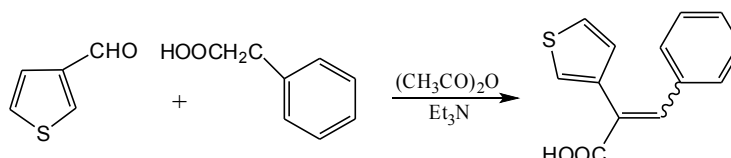
Bevezetés

Korábbi munkáink szerint a szubsztituált fahéjsavak szilárdfázisban nagyfokú önszerveződésre képesek, főként 2D szerkezeteket létrehozva [1, 2]. Az alapegységként szolgáló savdimert erős O–H...O hidrogénkötések tartják össze, míg a dimereket gyengébb, de nagyfontosságú (aromás)C–H hidrogénkötések szervezik 2D agglomerátummá. Ha a szubsztituált fahéjsavanalógok heteroatomot, például O- [3] vagy S-atomot [4] is tartalmaznak, akkor C–H...O és C–H...S hidrogénkötések is részt vesznek a szupramolekuláris szerkezetek kialakításában. A horizontális szervezőerők kiegészülnek vertikális kölcsönhatásokkal, ha például kéntartalmú fahéjsav-analógokat ezüst- vagy aranyfelületre rétegezzük, hiszen közismert, hogy a S-atom szívesen kötődik ezekhez az elemekhez, nameg a legtöbb átmenetifémhez is [5-7]. Ha a felület polikristályos akkor várhatóan nemcsak monomolekulás (ne feledjük, az alapegység a dimer), illetve néhány dimer vastagságú réteg, hanem különféle változatos formációk is létrejöhetnek.

Ilyen rendszerek tanulmányozásával kapott eredményeinkről számolunk be a továbbiakban.

Kísérleti rész

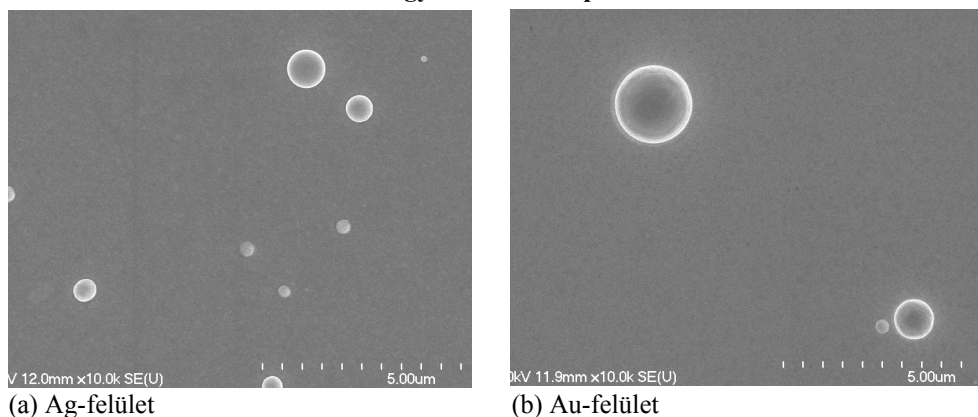
A kéntartalmú fahéjsav-analógokat [*E*-2-(2'-tienil)-3-(2'-tienil)-propénsav (E22'T32'T), *Z*-2-(2'-tienil)-3-(2'-tienil)-propénsav (Z22'T32'T), az *E*-3-(3'-tienil)-2-fenil-propénsav (E2P33'T) a *Z*-3-(3'-tienil)-2-fenil-propénsav (Z2P33'T) és az *E*-2-(3'-tienil)-3-fenil propénsav (E23'T3P) valamint a *Z*-2-(3'-tienil)-3-fenil propénsav (Z23'T3P)] az alábbi egyenlettel leírható módosított Perkin-kondenzációval készítettük:



A vizsgálatokhoz szükséges polikristályos ezüst- és aranyfilmek, lézeres párologtatási technikával készültek, a fémfilmek vastagsága kb. 100 nm volt.

A fémfelületeket pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM – Hitachi S-4700 készülék, 10 kV-os gyorsítófeszültség) tanulmányoztuk, és azt tapasztaltuk, hogy a készítmésmódból eredően tartalmaztak inhomogenitásokat (megszilárdult olvadékcseppeket – 1. ábra), de ezek között a felületek még atomi szinten is közel homogénnek tekinthetők.

1. ábra A lézeres párologtatással készült polikristályos fémfelületek 10 000-szeres nagyítású SEM képei.



A fémfilmeket az egyes savszármazékok kloroformos oldatával kezeltük, szobahőmérsékleten, 24-48 órán át (dip-coating technika – KSV Dip-Coater, a savoldat töménysége 0.1 M vagy 0.2 M, bemerítés ideje 300 sec, mosás ideje 150 s).

A felületi megkötődés sikerességét infravörös mikroszkópiával (IRM – Bruker Vertex 70, Bruker Hyperion mikroszkóp, diffúz reflektancia, 2 cm^{-1} felbontás) vizsgáltuk.

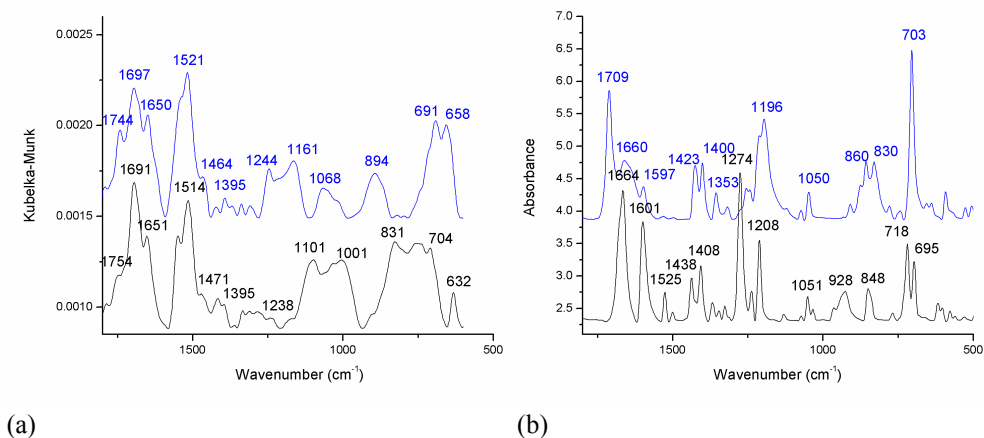
A kialakult felületi szerkezetek részleteit atomerő mikroszkópiával (AFM – NT-MDT SOLVER, tapping mode, cantilever rezonancia frekvencia 278,8 kHz, szobahőmérséklet, atmoszférikus nyomás, levegő) vizsgáltuk.

A felületen megkötődött réteg vastagságának, illetve a felületi formációk méretének ismeretében, az őket alkotó dimerek számát molekulamodelllezési számítások (Hyperchem 8.0, PM3 szemimpiikus módszer) segítségével becsültük meg.

Eredmények és értékelésük

A felületi rétegek kialakításnak sikerességéről IRM mérésekkel győződünk meg. Csupán azt akartuk tudni, hogy látunk-e szerves anyagot a fémfelületen, esetleg még azt, hogy észlelhetők-e a tienil fahéjsavak jellemzői a spektrumokon, azaz biztosak lehetünk-e abban, hogy a megkötődés közben nem volt a molekula bomlásához vezető felületi reakció. Ennél többet azért nem reméltünk, mert a szerves anyag felületi koncentrációja még multimolekuláris réteg kialakulása esetén is alig érte el a kimutatási határt. Szerencsére tudtunk rögzíteni spektrumot, bár az abszorbanca(szerű) értékek nagyon alacsonyak, a spektrumok pedig eléggé zajosak voltak, így igen nagyszámú szkennből lehetett értelmezhető spektrumhoz jutni. A legjobb spektrumot a 22'T32'T sztereoizomerek esetén, ezüstfelületen kaptuk (2. ábra).

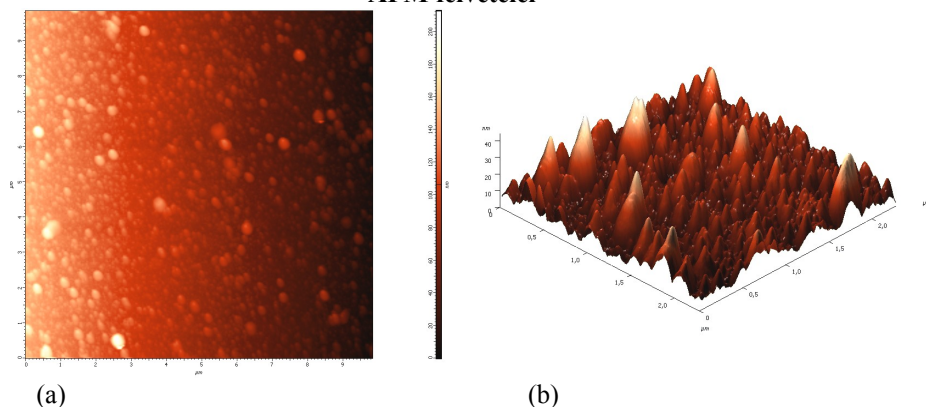
2. ábra A 22'T32'T sztereoiszomerek (*E*-izomer: fekete (alsó), *Z*-izomer: kék (felső) (a) ezüstfelületen és (b) kristályos formában.



A karbonil nyújtórezgés mindkét izomer esetén jól azonosítható (*E* izomer: 1691, a *Z* izomer: 1697 cm⁻¹; összehasonlításként lásd a KBr technikával készült tiszta izomerek spektrumaiban az 1664, illetve 1709 cm⁻¹-nél megjelenő sávokat). Az 1500 cm⁻¹–500 cm⁻¹ tartomány, ahol az aromás deformációs rezgések találhatók, nagyon gazdag sávokban. Ez arra utal, hogy az aromás gyűrűk a felületre közel merőlegesen helyezkednek el. Bár a spektrumok rosszabb minőségűek, erre a következtetésre juthatunk minden vizsgált molekula esetén akár ezüst-, akár aranyfelületet alkalmaztunk a rétegek kialakítására.

A lézer impulzusteknikával előállított arany- és ezüstfilmek ~100 nm vastagságúak és kitűnően alkalmasak AFM vizsgálatokra, mivel felületi inhomogenitásuk kicsi. A kezeletlen filmekről, is készítettünk felvételeket, hogy a csúcsmagasságokat korrigálni tudjuk a felületi egyenetlenséggel. A kezeletlen filmek az olvadékcseppek közti területen atomi szinten is közel "simák" voltak, így ott korrekcióra sincs szükség.

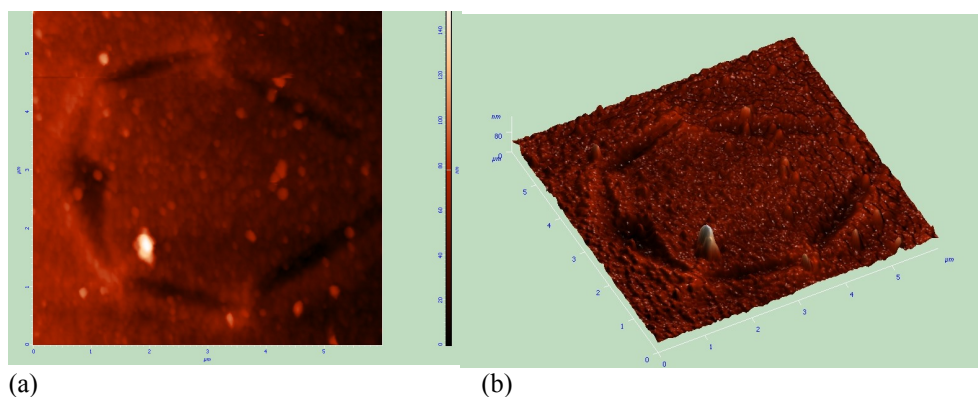
3. ábra Az E2P33'T izomerrel kezelt aranyfelületen kialakult réteg (a) 2D és (b) 3D AFM felvételei



Minden molekula esetén a felvételeket először egy 40x40 μm -es területről készítettünk. A felvételeken gyakran láttunk szokatlan formációkat. Ezeket kiválasztva, egy 5x5 μm -es terület letapogatásával készítettünk felvételeket (3/a ábra). A 3D ábrázolásmód (3/b ábra) azt sugallja, hogy e szokatlan formációk az olvadékcseppekhez rendelhetők, azonban ezek között is mindenkor látható rendezett szerkezetű molekularéteg, amely nagyjából egyenletes, ~30-40 nm vastagságú.

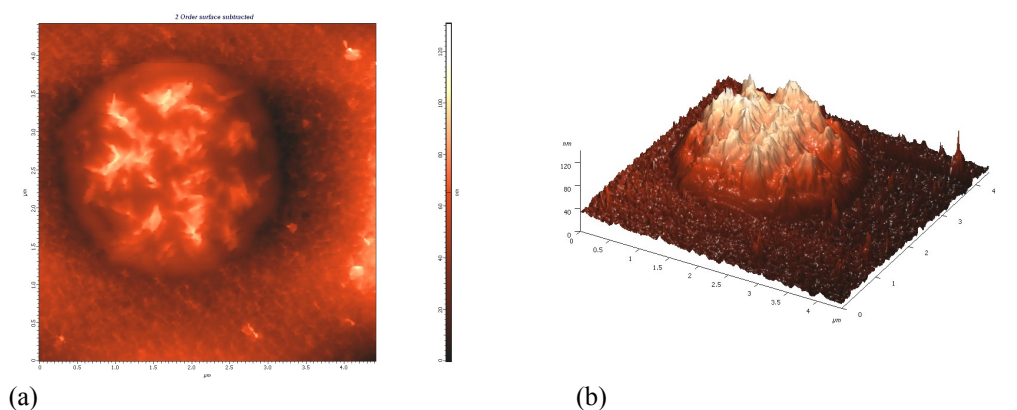
A világos foltok a felület normálisának irányába eső, 100-140 nm magasságú köteges szerkezeteket jelentenek a háromdimenziós képek tanúbizonysága szerint. A kapott felvételeket alaposan megvizsgálva azt mondhatjuk, hogy a 30 nm körüli vastagságú réteg is a fémfelületre merőlegesen elhelyezkedő, dimerekből felépülő "oligomerszőnyeg". Az "oligomerszőnyeg" jóval kiterjedtebb ezüstfelületen (4. ábra).

4. ábra Az E2P33'T izomerrel kezelt ezüstfelületen kialakult réteg (a) 2D és (b) 3D AFM felvételei.



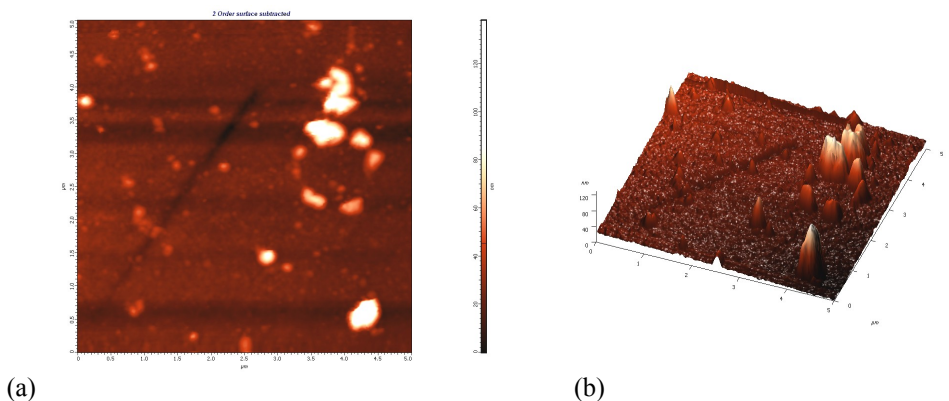
Kísérleteink során sok különös felületi képződményt figyeltünk meg, amelyek közül kettőt mutatunk be. Az egyik egy nagy olvadékcsepp által vezérelt agglomeráció (5. ábra).

5. ábra Az E23'T3P izomerrel kezelt ezüstfelületen kialakult réteg 2D (a) és 3D (b) AFM felvételei



A másik egy körkörös elrendeződés ezüstfelületen, ami erősen emlékeztet Stonehenge köoszlopaira (6. ábra).

6. ábra A Z23'T3P izomerrel kezelt ezüstfelületen kialakult réteg 2D (a) és 3D (b) AFM felvételei



A számítási módszerek segítségével megadható az egyes dimerek H-kötés irányába eső átlagos hossza, mely a dimereket magába foglaló téglatest méreteiből számolható. Az átlagos hosszúság 1,7-2,0 nm, így a topológiából nyert rétegvastagságokból, ill. csúcsmagasságokból közelítő tagszámot tudunk számolni a kialakult oligomerekre.

Következtetések

Az eredményül kapott izgalmas megjelenésű felületi rendeződéseket az infravörös mikroszkópiával kapott spektrumok, valamint az elvégzett szemiempirikus számítások szerint három, energetikailag eltérő kötésfajta hozza létre: az első és legerősebb kötőerő a karboxilcsoportok között kialakuló kettős hidrogénhid, amely energiájában nagyságrendileg a gyenge kovalens kötésekhez sorolható, ezt követi a sorban a tienil, illetve az egyéb aromás csoportok között kialakuló, aromás CH...S hidrogénhid, mely a gyenge hidrogénhidas kötések képviselője, a sort zárják az igen gyenge, de nem elhanyagolható CH- π és a π - π kölcsönhatások. Mindezekhez hozzájárul a készítmény miatt elkerülhetetlenül kialakuló olvadékcseppek szervező ereje is.

Irodalomjegyzék

- [1] Pálincó, I., Kiss, J.T., *Mikrochim. Acta [Suppl.]* 14 (1997) 253.
- [2] Pálincó, I., *Acta Cryst. B* 55 (1999) 216.
- [3] Kiss, J.T., Felföldi, K., Paksi, Z., Pálincó, I., *J. Mol. Struct.* 651-653 (2003) 253.
- [4] Csankó, K., Illés, L., Felföldi, K., Kiss, J.T., Sipos, P., Pálincó, I., *J. Mol. Struct.* 993 (2011) 259.
- [5] Vericat, C., Vela, M.E., Benitez, G.A., Gago, J.A.M., Torrelles, X., Salvarezza, R.C., *J. Phys. Condens. Matter* 18 (2006) R867.
- [6] Schwartz, D.K., *Ann. Rev. Phys. Chem.* 52 (2001) 107.
- [7] Bartels, L., *Nat. Chem.* 2 (2010) 87.